

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-116875
(43) Date of publication of application : 27. 04. 1999

(51) Int. Cl. C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00
G11B 7/24
G11B 7/24

(21) Application number : 09-294946 (71) Applicant : TEIKOKU INK SEIZO KK
(22) Date of filing : 13. 10. 1997 (72) Inventor : TAKADA NAOTO
KATO CHIKAKO
URANAKA REIKO

(54) IONIZING RADIATION-CURABLE INK AND PRINTED MATTER USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject ink that has sufficient receptivity in no need of long-time heating on its coating by admixing a liquid, water-soluble monomer and a water-absorbing polymer powder thereto.

SOLUTION: This ink contains (A) 100 pts.wt. of a liquid and water soluble monomer and (B) 60-120 pts.wt., per 100 pts.wt. of the component A, of a powder of water-absorbing polymer. As a component A, is used a monomer that is polymerizable with radiation and compatible with water usually at room temperature at any ratio, for example, a (meth)acrylic ester of a polyhydric alcohol. The component B is a powder of a cross linked polyacrylic acid salt or of polyisobutylene preferably with an average particle size of 2-20 µm. In the case where ultraviolet rays or visible rays are used as the irradiation, the formulation of a photo-polymerization initiator is recommended thereto in an amount of 2-5 wt. %.

LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116875

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51)Int.CL ⁶	識別記号	P I
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 M 5/00		G 1 1 B 7/24 5 3 4 B
G 1 1 B 7/24	5 3 4	5 3 5 A
	5 3 5	B 4 1 J 9/04 1 0 1 Y
		審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平9-294946

(71)出願人 591017250

帝国インキ製造株式会社

京都府港区三田4-4-12

(22)出願日 平成9年(1997)10月13日

(72)発明者 高田直人

東京都港区三田4-4-12 帝国インキ製造株式会社内

(72)発明者 加藤千賀子

東京都港区三田4-4-12 帝国インキ製造株式会社内

(72)発明者 沢中玲子

京都府港区三田4-4-12 帝国インキ製造株式会社内

(74)代理人 弁理士 三好千明

(54)【発明の名称】電離性放射線硬化性インキ及びこれを用いた印刷物

(57)【要約】

【課題】塗工に際して長時間の加熱を必要とすることなく、充分な受理性を有する電離性放射線硬化性インキを提供する。

【解決手段】本発明の電離性放射線硬化性インキは、液状の水溶性モノマーと吸水性ポリマー粉末とを含んでなる。ここで、水溶性モノマーとは、常温において水と任意の比率で溶解し合うことできる放射線重合性のモノマーである。その例としては多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、N-アルキルアミノアルコールの(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、N-アルキル(メタ)アクリル酸アミド、多価アルコールのビニルエーテルなどを挙げることができる。また、吸水性ポリマー粉末とは分子構造的に多数の親水基を持つ水溶性高分子を架橋して水および他の溶剤に対して不溶化した樹脂の粉末である。

(2)

特開平11-116875

2

射線硬化性インキを提供する。

【0006】本発明において液状の水溶性モノマーとは、常温において水と任意の比率で溶解し合うことできる放射線重合性のモノマーである。その例としては多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、N-アルキルアミノアルコールの(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレンゲリコール(メタ)アクリル酸エステル、N-アルキル(メタ)アクリル酸アミド、多価アルコールのビニルエーテルなどを挙げることができる。

【0007】さらに具体的な例としてはブタンジオールモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどを挙げることができる。また、これらのモノマーの混合物を使用することもできる。

【0008】さらに、これらの水溶性モノマー100重量部に対して80重量部以下の非水溶性モノマーを混合して使用することもできる。またさらに重合性のオリゴマーを併用することもできる。

【0009】非水溶性モノマーの例としては、フェニキシエチルアクリレート、イソポルニルアクリレート、ヘキサンジオールアクリレートなどを挙げることができる。

【0010】次に、本発明の必須成分である吸水性ポリマー粉末について説明する。本発明における吸水性ポリマー粉末とは分子構造的に多数の親水基を持つ水溶性高分子を架橋して水および他の溶剤に対して不溶化した樹脂の粉末である。その例としてはポリアクリル酸塩架橋物、イソブチレン、マレイン酸共重合体架橋物、でんぶん、アクリル酸塩グラフト重合体架橋物、ポリビニルアルコール架橋物、ポリエチレンイミン架橋物の粉末などを挙げができる。

【0011】さらに具体的には次に挙げる商品の粉末が例示できる。すなわち、アラゾープ(荒川化学)、ポイズSA(花王)、KJゲル(クラレ)、サンウエット(三洋化成工業)、スミカゲル(住友化学工業)、アリ

40 アキープ(住友精化)、アロンザップ(京亜合成化学工業)、アクアリザープ(日本合成化学工業)、アクアリック(日本陰媒)、ダイヤウエット(三菱化学)、ARIDAL(Chendal米国)、DRYTECH(Dow Chemical米国)、WATERLOCK(Grain Processing米国)、SANWET(Hoechst Celanese米国)、AQUALIC(NA Industry米国)、LUQUASORB(BASFドイツ)などの粉末である。

【0012】吸水性ポリマー粉末の平均粒子径は一般的

【特許請求の範囲】

【請求項1】液状の水溶性モノマーと吸水性ポリマー粉末とを含んでなる電離性放射線硬化性インキ。

【請求項2】吸水性ポリマー粉末の平均粒径が0.5～35μmの範囲であることを特徴とする請求項1記載の電離性放射線硬化性インキ。

【請求項3】吸水性ポリマーがポリアクリル酸の部分ソーダ塩架橋物であることを特徴とする請求項1及び2記載の電離性放射線硬化性インキ。

【請求項4】モノマー可溶性のオリゴマー及びまたはポリマーをさらに含んでなる請求項1、2又は3記載の電離性放射線硬化性インキ。

【請求項5】水吸着性の有機または無機フィラーをさらに含んでなる請求項1から4のいずれかに記載の電離性放射線硬化性インキ。

【請求項6】光重合開始剤をさらに含んでなる請求項1から5のいずれかに記載の電離性放射線硬化性インキ。

【請求項7】合成樹脂基材上に、請求項1から6のいずれかに記載されたインキによって印刷を施して得られた印刷物。

【請求項8】合成樹脂基材がコンパクトデスクであることを特徴とする請求項7記載の印刷物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電離性放射線硬化性インキ及びこれを用いた印刷物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紙やフィルム、板などの基材にインクジェット印刷などを施す場合、インキの吸収を速め、滲みを少なくするために、基材に受墨層をコートすることが行われている。受墨層形成用コート剤としては水性媒体に水溶性ポリマーを溶解し、さらに、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどを充填剤として加えたものが用いられている。

【0003】また別のものとしては、液状の水溶性モノマーに水吸着性の有機または無機充填剤を加え、これを硬化させるインキなども提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の水性媒体を用いるコート剤は塗工に際して長時間の加熱を必要とする。また前述の液状の水溶性モノマーに充填剤を加えた硬化性のインキは受墨性の点で充分なものではなかった。したがって、本発明の目的は、塗工に際して長時間の加熱を必要とすることなく、充分な受墨性を有する電離性放射線硬化性インキを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、液状の水溶性モノマーと吸水性ポリマー粉末とを含んでなる電離性放

(3)

特開平11-116875

3

にり、 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。さらに好ましくは、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下あるいは $35 \mu\text{m}$ 以上ではインキの印刷特性が失われ、あるいは印刷物の受理性が劣ることがある。

【0013】本発明の放射性硬化性インキは、液状の水溶性モノマーと吸水性ポリマー粉末とを含んでなるものであるが、好ましくは吸水性ポリマー粉末の量は液状の水溶性モノマー 100% 量部当たり、 $1 \sim 300$ 重叠部使用される。さらに好ましくは、吸水性ポリマー粉末の量は液状の水溶性モノマー 100% 量部当たり、 $30 \sim 150\%$ 量部使用され、一層好ましくは $60 \sim 120\%$ 量部使用される。吸水性ポリマー粉末の量が 300% 量部を超えるとインキの印刷特性が低下することがあり、また 1% 量部未満では受理性能が低下することができる。

【0014】また本発明において、吸水性ポリマー粉末以外のフィラーとして、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、プロティーン、パルプなどの粉末を必要に応じて併用することもできる。

【0015】その他の添加物の例としては、オリゴエステルアクリレート、重合性二重結合を有するアクリル酸エステルのオリゴマー、オリゴウレタンアクリレートなどのオリゴマーを挙げることができる。またモノマー可溶性のポリマーを挙げることができる。

【0016】さらに詳細なオリゴマーの例は加藤清視著「紫外線硬化システム」株式会社総合技術センター発行（平成元年2月28日発行）の第149～333頁に示されている。

【0017】またポリマーの例としては（メタ）アクリレート（共）重合体、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリエスチル、セルローズアセテート、ブチレート、ブチラール樹脂などを挙げることができる。

【0018】本発明においてモノマーの重合を進行させるための離離性放射線としては α 線、 γ 線、 X 線、紫外線、可視光線などを使用することができる。

【0019】放射線として紫外線、可視光線などを使用する場合は、重合を開始するための光重合開始剤が併用される。

【0020】したがって本発明の他の構成にかかる離離性放射線硬化性インキは、モノマー類の重合を開始するための光重合開始剤を含有するものを含むものである。

【0021】光重合開始剤の例としては、光により発生したラジカルや他の活性種が上記モノマー、オリゴマー中の重合性二重結合と反応するものであれば特に制限はない。例としては、ベンゾインエチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、1-ヒドロキシンクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1、ビスアシルフォスフィンオキサイド等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は1種或は2種以上を組み合わせて用いることができる。

4

【0022】さらに光重合開始剤の例としては、加藤清視著「紫外線硬化システム」株式会社総合技術センター発行（平成元年2月28日発行）の第65～148頁に記載されている光重合開始剤などを挙げることができる。これらの光重合開始剤の使用量は特に制限されていないが、一般に $1 \sim 10\%$ 程度このましくは $2 \sim 5\%$ 程度使用される。

【0023】さらに本発明のインキは必要に応じてレベリング剤、消泡剤、染料、顔料などを含有してもよい。

【0024】本発明のインキはグラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷など一般にいざれの印刷法によつても印刷できるが、印刷層に充分な受理性能を与えるためには、印刷層の厚みを好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ さらに好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度にすることが望ましい。

【0025】したがって印刷層の厚みを上記範囲に調整し易いスクリーン印刷が最も好ましい例である。また本発明のインキはコート法によってコートして使用することもできる。

【0026】いずれにしても本発明のインキは印刷やコートの後に離離性放射線や光重合開始剤に作用する光を照射することによって硬化され印刷層を与える。

【0027】このようにして得られた印刷層は受理性に富み、好ましい受理層を提供するものである。しかもこの受理層は紙のみならず、プラスチックフィルム、プラスチック板、金属板などの基材の上にも容易に形成できる。

【0028】またこの受理層上にインクジェット印刷などを施すと、印刷されたインクは速やかに受理層に受理吸收されるので、ほとんど滲みなしにインクジェット印刷を行うことができる。

【0029】特に本発明のインキを使用して、光情報媒体であるコンパクトディスクの裏面に受理層を設ければ、その上に水性インクジェット印刷などで、そのコンパクトディスクの用途、特性などを容易に記録することができるので極めて利用価値が高い。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて説明するが、基材上に印刷された受理層の性能は、受理層上にインクジェット印刷を施したときの画像の鮮明度で判定した。

【0031】実施例1～4および比較例1～3下記表1に示す重合割合で各種原料を配合し、これらを搅拌機を用いて分散させ、紫外線硬化性インキを調整した。

【0032】

【表1】

(4)

特開平11-116875

5

5

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
アクリル酸エステル共重合体	8	8	8	8	8	8	8
ポリアクリル酸ナトリウム共重合体	39	21	2	22	0	0	0
ウレタンアクリレート	3	3	3	3	3	3	3
アクリロイルモルフォリン	46	47	51	57	47	51	57
光重合開始剤	3	3	3	3	3	3	3
消泡剤および分散剤	1	1	1	1	1	1	1
顔料	0	17	32	0	17	32	0
シリカ粉末	0	0	6	6	0	0	6

このようにして調整したインキをポリカーボネート製コンパクトディスクの裏面に300メッシュのスクリーンを用いてスクリーン印刷した後、紫外線を照射して受理層を形成した。

【0033】次に、インクジェットプリンターを用い、水性カラーインキで受理層上に印刷を施し、画像の鮮明*

*度（発色性の良いことと滲みの少ないととの総合評価）を評価した。その結果を表2に示した。表2における評価は ◎：非常に良好、○：良好、△：やや不良、×：不良を示す。

【0034】

【表2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
図像の鮮明度	◎	◎	○	◎	×	△	×

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の高能放射線硬化性インキにより、基材全面だけでなく、必要部分のみを印刷することもでき、しかも水を蒸発する工程を必要とせずに速やかに印刷を完了することができる。そして得られた印刷層は、受理性に言んだものとなり、よって、好ましい受理層を有する印刷物を提供することがで

きる。また、被印刷物がコンパクトディスクであれば、その上に水性インクジェット印刷などで、当該コンパクトディスクの用途、特性などを容易に記録することが可能となる。

【0035】